

AB INITIO РАСЧЕТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР*

Моделирование свойств кристаллов, основанное только на их химическом составе, предсказание структуры и свойств из решения уравнений квантовой механики (*ab initio* – из первых принципов) интенсивно развивается в течение последних десятилетий. В результате таких расчетов может быть получена зонная структура кристаллов, кристаллическая структура, фононный спектр, упругие свойства. Может быть проведено моделирование примесных центров, получена информация об их кристаллической и электронной структуре. Может быть исследовано влияние внешних воздействий, например давления, исследованы фазовые переходы. Моделирование на уровне *ab initio* может предварять эксперимент при создании новых материалов с требуемыми свойствами, или использоваться для интерпретации уже полученных экспериментальных данных, например, ИК и КР спектров. Кристалл – система с большим числом частиц. Элементарная ячейка кристалла может содержать десятки атомов, сотни электронов. Решение уравнения Шредингера для такой системы может быть получено только с использованием приближений. Используется приближение Борна – Оппенгеймера, основанное на том, что массы ядер значительно превышают массу электронов, и при решении задачи о движении электронов ядра можно считать фиксированными. Кроме этого, например в методе Хартри – Фока, используется одноэлектронное приближение. В рамках этого приближения многоэлектронная система рассматривается как система отдельных электронов, каждый из которых движется в усредненном поле, создаваемом ядрами и другими электронами. Волновая функция многоэлектронной системы записывается в виде детерминанта (детерминант Слейтера), составленного из одноэлектронных функций φ_i , что соответствует принципу Паули. В результате за-

* © Чернышев В. А., 2020

дача сводится к системе одноэлектронных уравнений, которая может быть решена итерационным путем – задается «стартовый набор» одноэлектронных функций, это позволяет вычислить усредненное поле и найти новый набор одноэлектронных функций, то есть новое решение, которое вновь используется в качестве стартового и т. д., пока два решения не совпадут в пределах заданной точности – «самосогласованный расчет». Одной из сильных сторон метода Хартри – Фока является корректный учет обменного взаимодействия – «нелокальный обмен».

Другой интенсивно развивающийся подход к решению многоэлектронной задачи реализован в рамках теории функционала плотности («Density Functional Theory» – DFT). В этом подходе энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов в поле ядер представлена как функционал электронной плотности. В основу DFT положены две теоремы Хоэнберга – Кона, согласно которым полная энергия системы, записанная как функционал электронной плотности $E_{\text{total}}[\rho]$, имеет минимум, равный энергии основного состояния. Электронная плотность ρ , соответствующая минимуму, равна электронной плотности основного состояния. Такой подход существенно «экономит» переменные: электронная плотность зависит от 3 переменных, тогда как многоэлектронная функция – от $3N$. Однако теоремы Хоэнберга – Кона не определяют вид функционала. Эта проблема решается в рамках метода Кона – Шэма, совмещающего подходы на основе волновой функции и на основе электронной плотности. В этом методе функционал электронной плотности содержит слагаемые: $E[\rho] = T_0[\rho] + I[\rho] + U[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho]$. Здесь $T_0[\rho]$ – функционал кинетической энергии электронов в системе, которая имеет такое же распределение электронной плотности, как и реальная, однако в ней пренебрегается электрон-электронным взаимодействием – «приближение невзаимодействующих электронов». Функционал $I[\rho]$ характеризует энергию взаимодействия электронов с ядрами, $U[\rho]$ – кулоновское взаимодействие электронов. $V_{\text{xc}}[\rho]$ – функционал «обменно-корреляционной энергии». Он содержит все, что не учтено предыдущими слагаемыми: энергию обменного взаимодействия электронов, электрон-

ную корреляцию, поправку к кинетической энергии, которую нужно добавить к $T_0[\rho]$, чтобы получить кинетическую энергию реальной системы, поправку на самовзаимодействие электрона к кулоновскому потенциалу $U[\rho]$. В рамках подхода Кона – Шэма полная электронная плотность системы может быть выражена через одноэлектронные функции. Таким образом, состояние системы определится набором одноэлектронных функций ϕ_i^{KS} («орбитали Кона – Шэма»). Это позволит при вычислении кинетической энергии вместо $T_0[\rho]$ использовать одночастичный оператор. Учитывая, что плотность выражается через одноэлектронные функции ϕ_i^{KS} и используя вариационный принцип, можно получить систему одноэлектронных уравнений:

$$[T_{0i} + V + U + V_{\text{xc}}] \phi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}},$$

которая решается итерационным путем. Качество результатов зависит от того, насколько адекватно получен обменно-корреляционный функционал $V_{\text{xc}}[\rho]$. Обычно он представляется в виде суммы обменной и корреляционной частей: $V_{\text{xc}}[\rho] = V_{\text{x}}[\rho] + V_{\text{c}}[\rho]$. Для его нахождения используются разные подходы. Изначально он был рассчитан в модели однородного электронного газа (LDA – приближение локальной плотности). В этой модели пренебрегают тем, что электронная плотность неоднородна. Функционалы следующего уровня (GGA) построены с учетом того, что электронная плотность распределена не равномерно, максимальна вблизи атомных ядер и спадает при удалении от них. В настоящее время существует целая иерархия функционалов. Наиболее адекватными и часто используемыми на сегодняшний день являются гибридные функционалы, которые учитывают не только неоднородное распределение электронной плотности, но и вклад нелокального обмена, рассчитанного в формализме Хартри – Фока, в части $V_{\text{x}}[\rho]$. Наиболее часто используются гибридные функционалы PBE0 и B3LYP. Количество работ, сделанных в рамках DFT с гибридными функционалами, быстро растет (рис. 1).

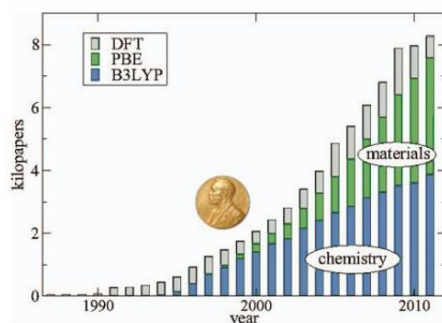


Рис. 1. Количество работ в рамках DFT (из статьи Burke [1])

В настоящее время точность DFT расчетов ниже экспериментальной, но по ряду параметров близка к ней. Одноэлектронные волновые функции ϕ_i , используемые при расчетах в методе Хартри – Фока, орбитали Кона – Шэма ϕ_i^{KS} в случае DFT расчета, записываются в рамках МО ЛКАО подхода, либо в базисе плоских волн. Представление волновой функции ϕ_i в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО, для кристалла – КО ЛКАО) наиболее соответствует соединениям с ионной и ионно-ковалентной связью, представление ϕ_i в базисе плоских волн позволяет описывать металлы. При решении системы одноэлектронных уравнений приходится вычислять большое количество интегралов – кулоновских, обменных, перекрывания, поэтому функции ϕ_i описываются выражениями, которые были бы удобны для интегрирования, стараясь соблюдать при этом асимптотику и другие их свойства. Например, в рамках МО ЛКАО подхода радиальная часть каждой атомной «орбитали» (из которых составляется ϕ_i) записывается в виде линейной комбинации экспонент («гауссианов», GTO). При решении системы одноэлектронных уравнений, при «самосогласовании», варьируются коэффициенты, с которыми каждая атомная орбиталь (АО) входит в молекулярную орбиталь (МО). При решении системы одноэлектронных уравнений интегралы (кулоновские, обменные, перекрытия) рассчитываются численно, при этом задается сетка. Точность расчета во многом зависит от частоты сетки. Сетка строится с учетом симметрии кристаллической ячейки. Затраты компьютерных ресурсов «computer cost» пропорциональны $\sim N^3 - N^4$, где N – число частиц в элементарной ячейке кристалла. Такие расчеты

могут быть проведены только при использовании параллельных вычислений, на большом количестве ядер (процессоров). Однако при увеличении количества ядер (процессоров) достаточно быстро наступает «насыщение» – время расчета перестает уменьшаться, поскольку возрастают затраты на обмен данными между ядрами. Например, расчет упругих постоянных кристалла Sm_2TiO_5 на восьмиядерном процессоре занимает около месяца. При описании атомов с большим числом электронов, например f -элементов, используется метод псевдопотенциала («effective-core potentials» – ECP), рис. 2.

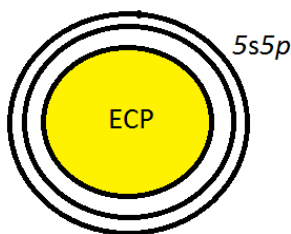


Рис. 2. Метод псевдопотенциала

В рамках этого метода только электроны внешних слоев, участвующие в химической связи, описываются посредством функций φ_i . Влияние внутренних электронных слоев на внешние описывается посредством потенциала. Потенциал строится так, чтобы обеспечить такие же значения энергий для внешних электронных уровней и такое же распределение электронной плотности, как при полноразмерном расчете. Метод псевдопотенциала позволяет «сэкономить» десятки уравнений в одноэлектронной системе, но затраты компьютерных ресурсов «computer cost» для низкосимметричных кристаллов остаются высокими. Расчет фононного спектра низкосимметричной фазы $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (S.G. 2) занимает около 100 часов на 32 ядрах. В результате *ab initio* расчета можно получить информацию о распределении электронной плотности (рис. 3, а) в том или ином сечении элементарной ячейки, получить численную характеристику зарядов ионов и зарядов на связях (например, по Малликену). Расчет кристаллической структуры (рис. 3, б), например постоянной решетки, согласуется с экспериментом в пределах нескольких сотых ангстрема. DFT расчет кри-

сталлической структуры лангасита $\text{La}_3\text{CrGe}_3\text{Be}_2\text{O}_{14}$ с гибридным функционалом PBE0 дает постоянные решетки 8.062 и 4.968 Å, что согласуется с экспериментом – 8,033(2) и 4,934(2) Å [2]. Из расчета также получается информация о зонной структуре и плотности состояний (рис. 4). Может быть рассчитан фононный спектр (рис. 5).

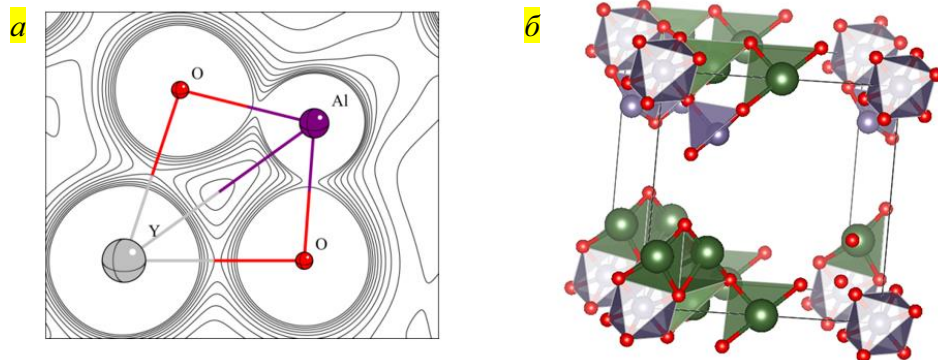


Рис. 3. Карта зарядовой плотности $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (а). Кристаллическая структура $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (б). Постоянная решетки $a = 9.8814$ (расчет) и $9.8297(7)$ Å (эксперимент)

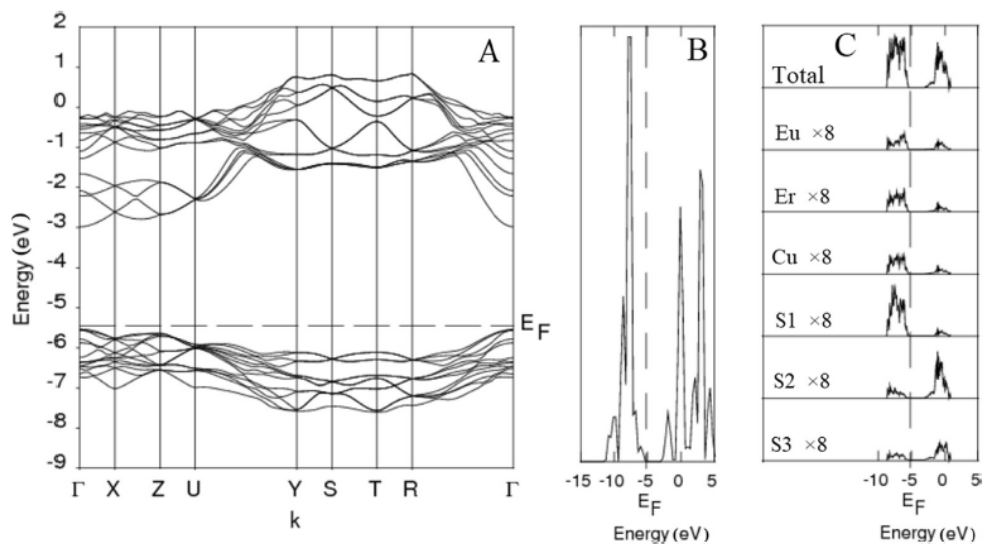


Рис. 4. Зонная структура и плотность состояний EuErCuS_3 [3]

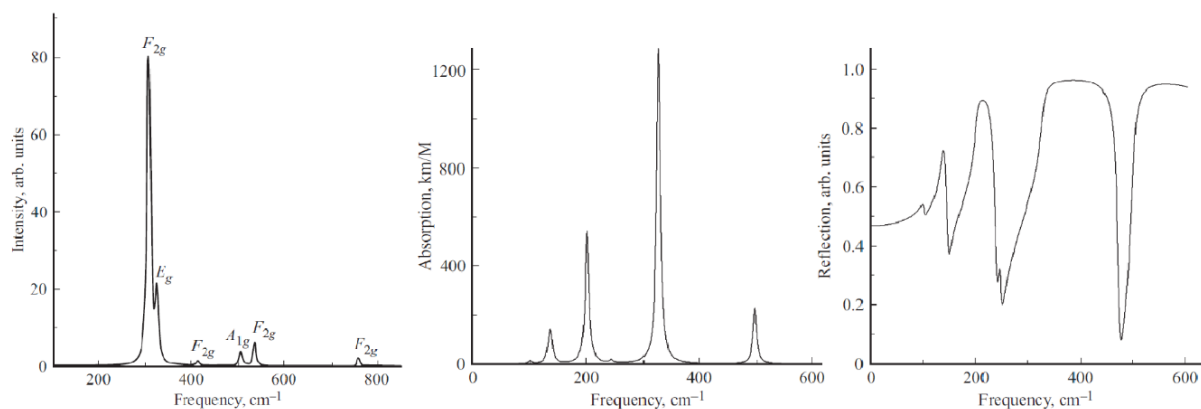


Рис. 5. Результаты моделирования ИК и КР спектров $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Проводятся *ab initio* расчеты сложных структур, содержащих сотни атомов – фуллеренов, нанотрубок. В рамках *ab initio* подхода исследуются свойства молекулярных систем и кристаллических структур [4].

Список литературы

1. *Burke K.* Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136, № 15. – art. no. 150901 DOI: 10.1063/1.4704546.
2. *Kuzmin N. N., Klimin S. A., Mavrin B. N., Boldyrev K. N., Chernyshev V. A., Mill B. V., Popova M. N.* Lattice dynamics and structure of the new langasites $\text{Ln}_3\text{CrGe}_3\text{Be}_2\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$): Vibrational spectra and *ab initio* calculations // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2019. – art. no. 109266. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109266.
3. *Ruseikina A. V., Solovyov L. A., Chernyshev V. A., et al.* Synthesis, structure, and properties of EuErCuS_3 // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 805 – P. 779–788. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.059.
4. *Цирельсон В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: БИНОМ, 2010. – 496 с. ISBN 978-5-9963-0080-8.